

⑪ 特許公報 (B2) 昭60-14695

⑫ Int. Cl.⁴
B 29 C 55/00
49/02識別記号
厅内整理番号
6653-4F
7639-4F⑬ 公告 昭和60年(1985)4月15日
発明の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 層状成形製品及びその製造方法

⑮ 优先権主張	⑯ 特願 昭55-26221 ⑯ 出願 昭55(1980)3月4日 ⑯ 1979年3月6日⑯米国(US)⑯18057	⑰ 公開 昭55-121017 ⑰ 昭55(1980)9月17日
⑯ 発明者	バラセリ・マナカル・サブラマニアン	アメリカ合衆国デラウェア州19808ウイルミントン・タナ ジヤ・ドライヴ2710
⑯ 出願人	イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー	アメリカ合衆国デラウェア州ウイルミントン・マーケット ストリート1007
⑯ 代理人	弁理士 小田島 平吉	外1名
審査官	鳴井 義夫	
⑯ 参考文献	特開 昭49-59178 (JP, A)	

1

⑭ 特許請求の範囲

1 ポリオレフイン、ポリオレフインと相溶しない第二の重合体およびアルキルカルボキシル置換したポリオレフインの組合せから成り、ポリオレフインは連続マトリックス相として製品中に存在し、第二の重合体は該連続相に埋込まれた物質の多数の薄い、実質的に2次元的で、平行且つ重なつた層の形態で存在しそしてアルキルカルボキシル置換したポリオレフインは層間に存在して層を接合していることを特徴とする、層状成形製品。

2 ポリオレフインはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンおよびそれらの材料の共重合体から成る群より選択する特許請求の範囲第1項記載の製品。

3 第二の重合体はポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリ(エチレン-コ-ビニルアルコール)およびポリエステルから成る群より選択する特許請求の範囲第1項記載の製品。

4 アルキルカルボキシル置換したポリオレフインはポリオレフイン骨格自体上または側鎖上の何れかに結合したカルボキシル部分を有するポリオレフインから成る群より選択する、特許請求の範囲第1項記載の製品。

5 第二の重合体はポリアミドである特許請求の範囲第1項記載の製品。
6 ポリアミドは不連続相であり且つ材料の層中で約0.5ミクロメートルよりも厚く約50ミクロメートルよりも薄い厚さで存在する特許請求の範囲第5項記載の製品。
7 第二の重合体は製品の約5~40重量パーセントの量で、ポリオレフインは約60~95重量パーセントの量で、且つアルキルカルボキシル置換したポリオレフインは約0.5~3重量パーセントの量で存在する特許請求の範囲第1項記載の製品。
8 (1)ポリオレフイン、ポリオレフインと相溶しない第二の重合体、およびアルキルカルボキシル置換したポリオレフインの溶融した、不均一ブレンド物を確立; 且つ(2)溶融したブレンド物を(a)溶融物を延伸し且つ(b)延伸した溶融物を最低の融点を有する重合体成分の融点よりも低い温度まで冷却することによつて成形するという諸段階から成ることを特徴とする、重合体材料の層状成形製品の製造方法。
9 ポリオレフイン、第二の重合体、およびアルキルカルボキシル置換したポリオレフインの粒子を、実質的に付加的な混合なしに、最高の融点を有する重合体成分の融点よりも高い温度に加熱す

2

ることによって、溶融した、不均一ブレンド物を確立する、特許請求の範囲第8項記載の方法。

10 ポリオレフィン、第二の重合体、およびアルキルカルボキシル置換したポリオレフィンを、ポリオレフィンまたは第二の重合体の中の一が軟化または溶融しないような温度において、組合わせ、且つその組合わせを最高の融点を有する重合体成分の融点よりも高い温度に加熱することによって、溶融した、不均一ブレンド物を確立する、特許請求の範囲第8項記載の方法。

11 ポリオレフィンとアルキルカルボキシル置換したポリオレフィンの組合わせの粒子および第二の重合体の粒子を、実質的な付加的な混合なしに、最高の融点を有する重合体成分の融点よりも高い温度に加熱することによって、溶融した、不均一ブレンド物を確立する、特許請求の範囲第8項記載の方法。

12 ポリオレフィンの粒子および第二の重合体とアルキルカルボキシル置換したポリオレフィンの組合わせの粒子を、実質的な付加的な混合なしに、最高の融点を有する重合体成分の融点よりも高い温度に加熱することによって、溶融した、不均一ブレンド物を確立する、特許請求の範囲第8項記載の方法。

13 ポリオレフィンはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンおよびこれらの物質の共重合体から成る群より選択する、特許請求の範囲第8項記載の方法。

14 第二の重合体はポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンーコービニルアルコール)およびポリエステルから成る群より選択する、特許請求の範囲第8項記載の方法。

15 アルキルカルボキシル置換したポリオレフィンは、ポリオレフィン骨格自体または側鎖の何れかに結合したカルボキシル部分を有するポリオレフィン類から成る群より選択する、特許請求の範囲第8項記載の方法。

16 延伸は1方向においてある特許請求の範囲第8項記載の方法。

17 延伸は垂直方向においてある特許請求の範囲第16項記載の方法。

18 延伸は溶融したブレンド物の押出しによつて達成する特許請求の範囲第8項記載の方法。

19 付加的な延伸を押出したブレンド物の吹込

み成形によつて達成する特許請求の範囲第18項記載の方法。

20 延伸は溶融したブレンド物の吹込み成形によつて達成する特許請求の範囲第8項記載の方法。

5 発明の詳細な説明

本発明は、ポリオレフィンおよびポリオレフィンと非相溶性の第二の重合体の不均一ブレンド物の層状成形製品の製造、ならびに、特に流体、液体および気体物質の透過に対するバリヤーの形態にある、かかる製品に関するものである。

アメリカ合衆国特許3873667号は、ポリオレフィンとポリアミドから成る均一組成物の気体透過性を低下させるための熱処理方法を明らかにしている。この組成物は、エチレンとアクリル酸またはメタクリル酸のどちらかとのイオン性炭化水素共重合体を包含することを記している。不均一なブレンド物が均一なブレンド物を超える向上を示すであろうという示唆は行なわれていない。

20 アメリカ合衆国特許3093255号はポリアミドと組合せたポリオレフィンの組成物に関するものである。この特許はポリオレフィンとポリアミドに対して高圧下に激しい混合を加えなければならないことおよび不均一であるよりは均一であることが望ましいことを明らかに述べている。

25 アメリカ合衆国特許3373222号、3373223号および3373224号は何れも、分散剤を含有しないブレンド物と比較して低下した透過性と向上した機械的性質を示す均一なブレンド物を取得するための、ポリオレフィン、ポリアミドおよびある種の分散剤物質から成る均一な重合体ブレンド物について記している。アメリカ合衆国特許3373222号は、カルボキシル化ポリエチレンに関するものであり、アメリカ合衆国特許3373223号はエチレンとアクリル酸またはメタクリル酸の共重合体に関するものであり且つ3373224号はエチレンと α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸の金属イオン含有共重合体に関するものである。これらの特許はすべて、均一なブレンド物の取得に対する分散剤の使用の利点を明らかにしているものであつて、何れも不均一なブレンド物が有用であることを示唆してはいない。

西ドイツ特許出願公開明細書2746181号は、ポリビニルアルコール中に部分的に溶解させたポリ

塩化ビニルの分散物は、ゲル化させたのち、そのゲルを圧延、成形または押出すことによって層流を加えて低い気体透過性を有する多層構造物を与えることができるということを明らかにしている。この西ドイツ特許明細書は、重合体の均一なブレンド物の初期的な使用について記しているが、1重合体成分としてのポリオレフイン、または先に記した他の特許において必要としたような分散剤のどちらの使用をも記していない。

本発明によれば、ポリオレフイン、ポリオレフインと相溶しない第二の重合体およびアルキルカルボキシル置換したポリオレフインの溶融した不均一ブレンド物を確立し；且つ溶融体を延伸し且つ延伸した溶融体を最低の融点を有する重合体成分の融点よりも低い温度まで冷却することによって溶融したブレンド物を成形するという段階から成る重合体材料の層状の成形製品を製造するための方法を提供する。

更にまた、ポリオレフイン、第二の重合体、およびアルキルカルボキシル置換したポリオレフインの組合せから成る層状の成形製品をも提供するが、この製品中で、ポリオレフインと第二の重合体は多数の薄い、実質的に2次元的な平行であり且つ重なつた材料の層として存在し、またアルキルカルボキシル置換ポリオレフインは、層間に存在して各層を接着結合しているものと考えられる。

本発明の製品、すなわち、フィルム、フィラメント、シート、容器およびその他の成形製品は、古くから重合体組成物から製造されてきた。成形製品に対して所望する特別な性質は、特別な重合体または特別に配合した重合体組成物を必要とした。本発明は、特別な方法と特別な重合体の配合を用いることによって、流体の透過に対する向上したバリヤー性と向上した機械的性質を示す組成物を与える。

本発明の一般的製品は、2種の相溶しない重合体とこれらの両重合体の層状のドメインを接合するように簡らく1種の重合体の混合物から成る層状の成形製品である。本発明の製品は、各重合体の粒子を混合し、その混合物を加熱して不均一な材料の溶融物とし、その溶融物に延伸をもたらして延びた不連続の重合体相を与えるような具合に溶融成形することによって製造する。

1 実施形態においては、非溶融状態にある重合体粒子を統計的に均一な分散を与えるように充分に混合すると共に、重合体を溶融するまで加熱したのちには実質的に付加的な混合は避けるように注意をはらわなければならない。別の実施形態においては、重合体の組合せが不均一性を保つていては、重合体製品を軟化または溶融状態で混合してもよい。ブレンド物は、ポリオレフインまたは第二の重合体の中の一方が軟化または溶融しないような温度で重合体を組合せ、次いでその組合せを加熱することによって、確立することもできる。本発明の成功は、非相溶性の重合体の溶融した不均一なブレンド物を、たとえば押出し力によるようにしてその溶融物を延伸するときに、1重合体が連続的なマトリックス相の状態にあり且つ他の重合体が不連続的に分布した相の状態にあるように、確保することに依存する。不連続相を成す重合体は、連続相中に埋められた、多数の薄い、実質的に2次元的で平行且つ重なつた層として存在している。

同じく本発明の成功のために必要なものは、非相溶性の重合体の隣接する層すなわちドメインを接合する重合体である。かかる重合体は、その考えられる目的に従つて、相溶化剤と名付けることができるが、その作用の真の機構は完全にはわかつていない。相溶化剤の少なくとも一部は、本発明の層状の成形製品中で、部分的に1層により且つ部分的に隣接する層により結び付けられた非相溶性重合体の隣接する層の間に濃縮され、かくしてそれらの層を接合するものと考えられる。相溶化剤が存在しなければ、非相溶性重合体の不均一な溶融物から形成せしめた成形製品は貧弱な機械的性質を有しており、且つ一般に、押出しままたは成形によって一体の製品を与えることすらできない。本発明の目的に対しては、“非相溶性重合体”とは、溶融状態で実質的に何らの相互の混和性を有していない重合体材料を意味する。

本発明の実施において用いる第二の重合体が、前記のように、微粒子状の形態にあることは、絶対に必要ではないが、好適なことであり、且つポリオレフインおよび第二の重合体の両者は粒子として混合することが望ましい。粒子は、原則として、非相溶性重合体の溶融したブレンド物が、たとえば押出しダイリップのような、何らかの溶融

延伸手段に導入したときに、本発明の実施に対し必要な不均一性を表わすような大きさのものでなければならない。粒子、特に第二の重合体の粒子の大きさが小さ過ぎる場合には、溶融したブレンド物は、過度の混合を行なわない場合ですら、不連続重合体相を構成する材料のドメインがあまりにも小さいために、均一な組成物として機能する傾向がある。粒子、特に第二の重合体の粒子の大きさが大き過ぎる場合には、溶融したブレンド物は、層状の構造というよりは大理石模様の構造を有する成形製品を与える傾向がある。この場合には、不連続相を構成する材料の大きなドメインが成形製品の相対する境界へと伸びて連続相を構成する材料の分裂を生じさせるものと思われる。粒子は一般に、たとえば立方体状または球状のような、規則正しい形状であることが好ましい。しかしながら、粒子は不規則なものであつてもよく、また粒子は、たとえばフレーク状の材料を用いる場合のように、他の次元よりも著しく大きい1次元を有していてもよい。

非相溶性重合体のそれぞれが個々の粒子として存在している場合には、それらの粒子は一般にはほぼ同じ大きさのものであるけれども、そのようなことが絶対に必要であるということはない。相溶化剤は、それ自体個々の粒子として用意してもよいし、あるいはそれを非相溶性の重合体の中の1方または両方に混合し、その上に塗布し、またはその他の方法でそれらと組合わせることもできる。

不連続相中の材料の層の厚さは、成形段階における延伸の程度と結び付いた粒径の関数である。不連続相となる重合体の粒径は一般に、延伸後に、約0.5~50ミクロメートルおよび恐らくは、ある場合には、それよりも僅かに厚い厚さを有する重なり合つた層を与えることができるようにならぶ。

重合体の粒子の混合は、何らかの公知の手段によつて、たとえばV字形混合機または転回混合機を用いて、あるいはもつと大きな規模では、2重錐混合機を用いて、達成することができる。粒子の連続的な混合は、多くの公知の方法の何れかによつて、達成することができる。いうまでもなく、粒子を手によつて混合することもできる。混合についての唯一の必要条件は、当該材料の集団

の中から無作為にとつた2試料が実質的に同一の組成を有していなければならないということである。非相溶性重合体の混合は、比較的高い融点を有する重合体の粒子を、その融点よりも低い温度に保つた比較的低い融点を有する重合体の溶融物に添加することによつて、達成することができる。その場合に、溶融物を攪拌して適当な混合物を取得すれば、かくてその混合物は次の加熱工程でそのまま使用する用意ができている。

混合し終つたならば、非相溶性の両重合体を、最高の融点を有する重合体成分の融点よりも高い温度に加熱する。加熱は、軟化または溶融したブレンド物を延伸させる目的で行なう。明確な融点を示さない非相溶性重合体の場合には、本明細書において用いるときの“溶融温度”とは、少なくとも、ブレンド物中の各重合体を延伸させるために必要な程度にまで重合体が軟化するために充分な高さの温度をいう。このような加熱は材料の軟化または溶融した不均一なブレンド物を与え且つ加熱は非相溶性の重合体の多大の付加的混合を避けるような具合に行なわなければならないが、何故ならば、このような混合は溶融した粒子の均一化と結合を生じさせ且つ均一な、非層状の組成の溶融物および成形製品を与えるおそれがあるからである。加熱は多くの公知の手段の何れかによつて行なうが、通常は押出機を用いて行なう。材料の混合のためではなく材料の輸送のために設計した種類の半軸押出機は、2相の非相溶性重合体組成物の均一化を生じさせることなく本発明の加熱段階と成形段階の間で使用することができる。組成物が不均一性の局面を維持する程度まで本発明の方法および製品を具体化することができる。

成形段階は、溶融したブレンド物の延伸およびその後の冷却を必要とする。延伸は、不連続相中の粒子の寸法の実質的な変化を生じさせるべき2相溶融物の伸張である。延伸は、いくつかの手段の中の何れかによつて、または1よりも多いかかる手段の組合せによつて、達成することができる。たとえば、ロール間で圧縮することによつて、または熱板間で圧縮することによつて、あるいはダイリップ間で押出すことによつて、溶融物を延伸することができる。吹込み成形のような成形方法もまた、本発明に従がう延伸を生じさせる

ことができる。成形製品としての容器の製造においては、延伸は、容器予備成形物すなわちパリソンを与えるべき不均一ブレンド溶融物の押出しとその後の最終容器へのパリソンの吹込み成形の組合せによって、達成することができる。

延伸は1方向においてまたは直角する2方向において与えることができる。延伸を1方向または2方向の何れで行なうにもせよ、少なくとも1方向において100~500パーセントの伸張が存在しなければならず、100~300%の伸張が好適である。ここに示した上限は限定的ではないが、不適当な延伸は本発明の特徴である流体の透過に対する向上したバリヤー性を与えない故に、下限は限定的である。溶融物の過大の伸張が製品の弱化または切断をみちびくおそれのある場合に限つてのみ、過度の延伸の回避が重要となる。

延伸に引続いて最低の融点を有する成分の融点よりも低い温度への冷却を行なうことによつて、成形製品を固化させる。冷却は所望する任意の手段によつて且つ何らかの便宜の速度で行なうことができる。吹込み成形による延伸の場合においては、しばしば金型を急冷することによつて製品を冷却し、またフィルムの押出しの場合においては、冷却空気への暴露によつてまたは急冷ロールとの接触によつて冷却を達成することができる。

本発明の実施のための各成分の割合に関しては、成形した製品中で不連続相となるべき非相溶性の第二の重合体は、一般に混合物の約40重量パーセント未満の量で存在していかなければならぬ。非相溶性の第二の重合体は、混合物の約5重量パーセントよりも多く且つ約40重量パーセントよりも少なく存在していかなければならず、約10~30重量パーセントが好適である。ポリオレフィンは、混合物の約60重量パーセントよりも多く約95重量パーセントよりも少なく存在しているべきであつて、70~90重量%が好適である。相溶化剤は、不連続相の約5~30重量パーセントの量で存在すべきであつて、約10~20重量パーセントが好適である。層状の構造の形成を妨げまたは望ましいあるいは必要な組成物の性質を妨害する種類のものまたは量でない限りは、不活性充填剤を組成物中に導入するために何れかの成分を使用することができます。構造用重合体材料において一般的に用いられる量の不透明化剤、着色剤、潤滑剤、安

定剤などを本発明の場合にも使用することができる。このような充填剤の量は非相溶性の重合体および相溶化剤の量の計算には含まれない。

本発明の組成物中で使用するポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、これらの物質の共重合体などが含まれる。ポリエチレンが好適で、高密度、中密度、または低密度の何れであつてもよい。

ポリオレフィンと相溶しない第二の重合体としては、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンーコービニルアルコール)、およびたとえばポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートのようなポリエステルがある。

ポリアミドおよびコポリアミドは公知であつて、カルボン酸と第一アミンを公知の条件下に反応させることによつて、製造することができる。カルボン酸の例はアジピン酸、スペリン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、グルタル酸、ビメリン酸、などである。第一アミンの例はテトラメチレンジアミン、ベンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、などである。代表的なポリアミドはポリベンタメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンセバカミド、たとえばカプロラクタムのようなラクタムからおよびたとえば11-アミノウンデカン酸のようなアミノ酸から取得することができるポリアミド、その他が含まれる。ポリヘキサメチレンアジパミドおよびポリカプロアミドが好適である。

ポリビニルアルコールは公知であつて、200~2500、好ましくは1000~2000の重合度の酢酸ビニル単独重合体または共重合体の加水分解またはアルコリシスによつて製造される。好適なポリビニルアルコールは酢酸エステル基の約50乃至実質的に100パーセント、もつとも好ましくは80乃至99.5パーセントが加水分解またはアルコリシスを受けているポリ酢酸ビニルである。ポリビニルアルコールはアメリカ合衆国特許3541069号に記されている。

ポリ(エチレンーコービニルアルコール)は、5~80、好ましくは15~20重量パーセントのエチレンを含有するエチレンー酢酸ビニル共重合体の加水分解またはアルコリシスによつて製造され

る。代表的なポリ（エチレンーコービニルアルコール）はアメリカ合衆国特許3487059および3519701号に記されている。

ポリエステルはアメリカ合衆国特許2465319号に記されている。

アルキルカルボキシル置換したポリオレフィン相溶化剤は、ポリオレフィン骨格自体または側鎖上の何れかで結合しているカルボキシル部分を有するポリオレフィンである。“カルボキシル部分”とは、酸、エステル、酸無水物、および塩から成るグループからのカルボキシル基を意味する。カルボン酸塩は中和したカルボン酸であつて、カルボキシル部分としてカルボン酸塩を含む相溶化剤はその塩のカルボン酸をも包含する。このような相溶化剤はアイオノマー重合体と呼ばれる。

相溶化剤は、直接的な合成により、またはグラフト反応により、製造することができる。直接的な合成の例は、 α -オレフィンとカルボキシル部分を有するオレフィン性単量体との共重合であり、グラフト反応の例は、ポリオレフィン骨格へのカルボキシル部分を有するモノマーの付加である。グラフト反応によつて製造した相溶化剤においては、ポリオレフィンはポリエチレンまたはエチレンとたとえばプロピレンその他のような3～8炭素原子を有する少なくとも1種の α -オレフィンの共重合体、あるいは少なくとも1種の3～8炭素原子を有する α -オレフィンと、たとえば1, 4-ヘキサジエンその他のような、ジオレフィンを含む共重合体である。ポリオレフィンを不飽和カルボン酸、無水カルボン酸またはエステル単量体と反応させることによつてグラフト重合体を取得することができる。代表的な適当な酸、無水酸またはエステル単量体としては次のものが含まれる：メタクリル酸、アクリル酸、エタクリル酸、グリジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチルマレエード、モノエチルマレエート、ジ- α -ブチルマレエート、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、これららのジカルボン酸のモノエステル、ドデセニル無水コハク酸、5-ノルボルネン-2, 3-無水物、無水ナジン酸（nadic anhydrideすなわち3, 6-エンドメチレン-1, 2, 3, 6-テト

ラヒドロ無水フタル酸）、など。一般に、グラフト重合体は約0.01乃至約20、好ましくは約0.1乃至約10、もつとも好ましくは約0.2乃至約5重量パーセントのグラフト単量体を含有している。

5 グラフト重合体はアメリカ合衆国特許4026967号および3953655号中に更に詳細に記されている。

直接合成によつて製造する相溶化剤においては、重合体物質は2～10炭素原子の α -オレフィンと1または2のカルボキシル部分を有する α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、エステル、無水酸または塩の共重合体である。直接的に合成した相溶化剤は、少なくとも75モルパーセントのオレフィン成分と約0.2～25モルパーセントのカルボキシル成分から成るものである。

アイオノマー相溶化剤は直接的に合成した相溶化剤から成ることが好ましく且つ約90～99モルパーセントのオレフィンと約1～10モルパーセントのカルボキシル部分を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体から成ることが好ましい。ここでカルボキシル部分はカルボン酸等価物とみなされ且つカルボン酸等価物がモノカルボキシル性であるときは1～3の原子価を有する金属イオンによつて中和され、カルボン酸等価物がジカルボキシル性であるときは1の原子価を有する金属イオンで中和される。中和の程度を調節するために、金属イオンはカルボキシル部分の少なくとも10パーセントを中和するに充分な量で存在せしめる。代表的な適当な α -オレフィンおよび不飽和カルボン酸、無水酸およびエステル単量体は、本明細書中で先に記したものである。アイオノマー重合体はアメリカ合衆国特許3264272号に記されている。

相溶化剤は一般に約0.5～3.0重量パーセントのカルボン酸成分を含有する。

35 本発明の成形製品の製造においては、ポリオレフィンは一般に連続相を与えるようにして全組成物の約60～95重量パーセントの量で用いられ、一方、第二の非相溶性の重合体は不連続相を与えるようにして全組成物の約5～40重量パーセントの量で用いられる。アルキルカルボキシル置換ポリオレフィンは全組成物の約0.5～3重量パーセントの量で用いられる。

好適実施形態—実施例1の記述。この実施例においては、ポリオレフィン、ポリアミドおよび相

溶化剤を混合して、(a)本発明に従がう不均一ブレンド物および(b)均一ブレンド物を調製した。

ポリアミドは、77.5重量部のポリヘキサメチレンジアミドと22.5重量部のポリカプロアミドという組成を与えるようにヘキサメチレンジアミン、アジビン酸およびカプロラクタムを縮合させることによって調製した。このポリアミドは約215°Cの融点を示した。

ポリオレフィンは、1立方センチメートル当り0.944gの密度、ASTMD-1238に従つて測定して0.24のメルトイインデックスを有する線状ポリエチレンであり、“アラソン” PE 5593の商品名によりイー・アイ・デュポン・ド・ニーモアズ・エンド・カンパニーから市販されているものである。

ポリアミドとポリエチレンの粒子は一般に立方体状であり且つ各辺で約3~4mmであつた。

アルキルカルボキシル置換ポリオレフィン相溶化剤は、0.958g/cm³の密度を有し且つASTMD-1238に従つて測定するときに約10のメルトイインデックスを示すポリエチレン上に、フマル酸を溶融グラフトさせることによって、取得した。フマル酸は、アメリカ合衆国特許4026967号に記す方法に従つて、重合体の全重量に基づいて約0.9重量パーセントの量で、ポリエチレン上にグラフトさせた。

相溶化剤の粒子は一般に立方体状で、1辺約2~3mmであつた。この物質は約135°Cの融点を示した。

混合物は77重量パーセントのポリオレフィン、20重量パーセントのポリアミドおよび3重量パーセントの相溶化剤を含有し且つドラム中で転回させることによって完全に均一な粒子の分散を達成した。

実施例 1

この混合物の1部分を、たとえばアメリカ合衆国ニュージャージー州、パラムスのボイスーフィツシャープラスチック機械株式会社によって市販され、FBZ1000型と呼ばれる、低混合スクリューおよび設備を備えているもののような、押出し吹込み成形機中に直接に仕込んだ。約450ml (16オンス) の容量を有するびんを約240°Cの押出し温度において吹込み成形した。

比較例 1

混合物の1部分をウェルナーエンドプライダ

ー2軸押出機中で約250°Cの温度において均一化したのち、上記実施例1において用いたものと同一の押出し吹込み成形機中に直接に仕込んで、均一な壁構造のびんを製造した。

5 対照例 1

対照として、同じ押出し吹込み成形機中で約190°Cの押出し温度において、ポリオレフィンを単独で使用して、びんを製造した。

これらの3種類のそれぞれからのびんを目視に10より調べ且つ無鉛ガソリンの透過に対するパリヤー性および圧縮空気衝撃強度について試験した。試験結果を第1表に示す。

第 1 表

目 視	圧縮空気衝撃 強度 (kg-cm)	透過パリヤー性 (g 損失)
実施例1, ポリアミド の層状分布	2.40	0.25
比較例1, 均一な材料 均一構造 の分布	1.75	9.8
対照例1, 全体的に同 一材料	2.14	1.9

目視による試験は、光学顕微鏡を使用しましたが、使用せずに、びんからとった材料の縁の薄片を検査することによって行なつた。表中に示すように、比較例1および対照例1からのびんは層状構造を示さなかつた。実施例1からのびんは、びんの壁の厚さ全体に分布した層状構造のポリアミド層を実際に示した。偏光フィルターを通して見たびんの壁の薄片は、実施例1のびんの中のポリアミドの層状構造を明確に証明し、且つ比較例1のびん中のポリアミドの均一な分布を示した。ポリアミド層は、約1mmの厚さのびんの壁を横切る多数の重なつた層として分布した約0.5~15ミクロメートルの厚さであると推定された。

圧縮空気衝撃は、びんの試験断片に対してASTMD-3099の方法を適用することにより測定した。その手順を簡単に記すと、圧縮空気で打ち出す鋼球をぶつけたときに壁材料の試験部分によつて吸収されるエネルギーの測定からなつてい

る。

透過に対するバリヤー性は、各実施例からのびんに100mlの無鉛ガソリンを入れ、びんを閉じたのち、約23°Cにおいて約50パーセントの相対湿度で500時間後に重量減を測定することによって、試験した。本発明のびんは、同じ材料からの均一な壁を有するびんのほとんど40倍、ポリエチレン対照びんの75倍以上大きな、ガソリンの透過に対するバリヤー性を示すことは特筆に値する。

実施例 2~7

実施例1におけると同一のポリオレフイン、ポリアミドおよび相溶化剤を使用して、いくつかの異なる重量比の材料を混合し、上記実施例1におけると同じ吹込み成形および押出機を用い、450ml (16オンス) のびんを吹込み成形した。びん 15 一な壁を有していた。

は、上記実施例1のびんよりも僅かに薄い約0.75*

第 2 表

実験番号	ポリオレフイン/ ポリアミド/相溶化剤 (重量比)	ブレンド 物の性質	壁 性 質	透過バリ ヤー性 (重量減、%)
実施例 2	77/20/3	不均一	層 状	0.39
" 3	79/20/1	"	"	0.36
" 4	82/15/3	"	"	0.38
" 5	84/15/1	"	"	0.36
" 6	87/10/3	"	"	0.43
" 7	89/10/1	"	"	0.46
比較例 2	77/20/3	均 一	均 一	1.51
" 3	79/20/1	"	"	1.02
対照例 2	100/0/0	"	"	2.72

実施例 8

この実施例においては、エチレンとメタクリル酸の亜鉛中和共重合体から成る相溶化剤と共に前実施例と同一のポリエチレンおよびポリアミドを使用して、びんを製造した。相溶化剤は約90重量パーセントのエチレンと約10重量パーセントのメタクリル酸から成り、その中でメタクリル酸基の約70パーセントは亜鉛イオンによって中和してあつた。この相溶化剤はASTMD-1238に従つて190°Cにおいて測定するとき約1.1のメルトインデンツクスを示した。

層状の壁を有するびんを、既述の実施例と同じ装置により、80重量部のポリエチレン、15重量部のポリアミドおよび3重量部の相溶化剤の不均一

*~1mmの厚さを有するように成形した。比較のために、比較例2および3、ならびに対照例2をも、行なつた。僅かに薄いびんの壁の厚さのはかは、実施例2、比較例2および対照例2は、上記5実施例において製造したびんの繰返し実験を表わす。

これらのびんを目視により試験し且つ流体の透過に対するバリヤー性を、34日にわたる試験を行なつたはかは、上記実施例1に記したガソリンの

10 減量試験によって、試験した。

試験の結果を第2表に示す。層状の壁は、壁の断片が凝集破壊せずに層分離すなわち各層に引離されることを意味する。比較および対照例からのびんは、そのように層分離することができない均一な壁を有していた。

は、

上記実施例1のびんよりも僅かに薄い約0.75*

混合物を使用して、吹込み成形した。

流体の透過を、前記と同様にして、無鉛ガソリンを使用して測定した。この実施例のびんは、25日間に約0.5%の重量減を示したのに対して同様にして製造したポリエチレン対照びんは、約25%の重量減を示した。

実施例 9

エチレン、プロピレンおよび1,4-ヘキサジエン (71/25/4、重量比) の共重合体に対して、相溶化剤が約1.8重量パーセントの無水フマル酸官能性を有するような具合に、フマル酸をグラフトさせることによって製造した重合体を相溶化剤とするはかは、実施例8を繰返した。この材料およびその製造はアメリカ合衆国特許4026967

号中に更に詳細に記されている。この相溶化剤を用いて製造したびんは、前記の流体透過試験において、25日間後に約0.5%の無鉛ガソリンの損失を示した。

実施例4の拡張としての実施例10においては、フマル酸グラフト相溶化剤を含む、同じ重量比の、同一の材料の混合物を用いて、約18リットル(5ガロン)の容量と約3mm(125ミル)壁厚を有する容器を吹込み成形した。使用したびん製造機は、アメリカ合衆国、ニューハンプシャーのインガーソル ランド オブ ナシュアによつて市販されているもので、バリヤー飛び越しスクリューと往復作用を有するB-30型と名付けられたものであつた。押出し温度は約243°C(470°F)とした。

流体透過に対するパリヤー性を試験するためには、約3lの無鉛ガソリンを、これらのびんおよび同一系列の実験において製造した同じ大きさのポリエチレン対照びん中に入れた。これらのびんを、アメリカ合衆国デラウェア州、ウイルミントンにおいて、夏季から秋季にわたる72日の間、頭上からの直接の日光暴露から遮断して、大気条件下に戸外に置いた。この期間に、本発明のびんは約3.5%のガソリンの減少を示したのに対して、対照びんは約123%のガソリンの損失を示した。

実施例 11

この実施例においては、アメリカ合衆国、ニュージャージー州、ペロナのキリオンエクストルーダーズ、インコーポレーテッド製の、低混合スクリューとダイを有するが混合トーピド、ビンまたはリングなどを備えていない、K-100型と名付けられたもののような、押出機を使用するフィルム製造のための吹込み管状フィルム方法によって、層状フィルムを製造した。フィルムの材料は、それぞれ65/30/5の重量比におけるポリオレフィン、ポリビニルアルコールおよび相溶化剤であつた。ポリオレフィンは0.944g/cm³の密度とASTMD-1238に従つて測定したときの0.45のメルトイインデックスを有する線状ポリエチレンであつた。

ポリビニルアルコールは99重量%を越える加水分解を行なつたポリ酢酸ビニルで、4重量バーセントの水溶液中で20°Cにおいて13センチポアズの

粘度を示し、“エルバノール”90-50の商品名でイー・アイ・デュボンドニーモアズ エンド カンパニーから市販されているものであつた。

相溶化剤は実施例1において用いたものと同一であつた。

この材料を約50~75ミクロメートル(2~3ミル)の最終厚さを有するフィルム状に押出し且つ吹込み成形した。押出しと吹込み成形は本発明の層状構造の生成のための延伸を提供した。このフィルムは層状構造を有し且つ凝集破壊せずに個々の層に分離させることができた。

流体透過に対するパリヤー性の試験として、ASTMD-1434の方法に従つて、フィルムの酸素透過性を試験した。この実施例の層状フィルムは、フィルムの厚さ1ミル当たりに1日に付き1平方メートル当たりに335立方センチメートルのO₂という酸素透過を示すのに対して、同じ実験の間に製造したポリエチレン対照フィルムは同じ単位で4760の透過を示した。

実施例12および13

この実施例においては、ポリオレフィン、ポリ(エチレン-コ-ビニルアルコール)、および相溶化剤の混合物を使用して、層状のフィルムを押出した。ポリオレフィンは実施例11において使用したものと同一の材料であつた。ポリ(エチレン-コ-ビニルアルコール)は、180°Cの融点、1.198g/cm³の密度、ASTMD-1238に従つて測定して190°Cで1.5のメルトイインデックスを有し且つ株式会社クラレ、大阪、日本から“エバール樹脂EP-F”的商品名で市販されている、加水分解したエチレンと酢酸ビニルの共重合体であつた。実施例12における相溶化剤は実施例1において用いたものと同一であつた。

実施例13における相溶化剤は実施例8において用いたものと同一であつた。

フィルム製造装置は実施例11のものと同一であつた。フィルムは本発明の層状構造を有していた。

流体透過パリヤー性の試験として、これらのフィルムについて酸素透過試験(ASTMD-1434)および水蒸気パリヤー試験(ASTME-96)を行なつた。

これらの試験の結果を第3表に示す。

第 3 表

実験番号	ポリオレフィン/ 第二重合体/相溶化剤 (重量比)	酸素透過率 (g/100 in ² /日/ミル)	水蒸気パリヤー性 (g/100 in ² /日/ミル)
実施例 12	65/30/5	41	0.12
" 13	65/30/5	1	0.09
対照例	100/0/0	116	0.03

平成 4. 5. 27 発行

第2部門(4) 特許法第64条の規定による補正の掲載 平 4. 5. 27発行

昭和55年特許願第26221号（特公昭60-14695号、昭60.4.15発行の特許公報2(4)-20〔381〕号掲載）については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. C.I.⁵
B 29 C 55/00
49/02

特許第1644266号
識別記号 庁内整理番号
7258-4F
2126-4F

記

- 1 「発明の名称」の項を「層状成形製品の製造方法」と補正する。
- 2 「特許請求の範囲」の項を「1 ポリオレフイン、ポリオレフインと相溶しない第二の重合体およびアルキルカルボキシル置換したポリオレフインの組合せから成り、ポリオレフインは連続マトリックス相として製品中に存在し、第二の重合体は該連続相に不連続相として埋込まれた物質の多数の薄い、実質的に2次元的で、平行且つ重なった層の形態で存在しそしてアルキルカルボキシル置換したポリオレフインは層間に存在して層を接合している層状成形製品の製造方法であつて、(1)ポリオレフイン、ポリオレフインと相溶しない第二の重合体、およびアルキルカルボキシル置換したポリオレフインをポリオレフインまたは第二の重合体の中の一が軟化または溶融しないような温度において実質的に均一な粒子の分散が達成されるように混合し；(2)この混合物を実質的に付加的な混合を生ぜしめることなく最高の融点を有する重合体成分の融点よりも高い温度に加熱することによって、第二の重合体の溶融した多数の粒子の結合を生ぜしめることなく溶融した不均一ブレンド物を確立し；且つ(3)溶融したブレンド物を(a)溶融物を延伸し且つ(b)延伸した溶融物を最低の融点を有する重合体成分の融点よりも低い温度まで冷却することによって成形するという諸段階から成ることを特徴とする方法。
- 2 ポリオレフインとアルキルカルボキシル置換したポリオレフインの組合せの粒子および第二の重合体の粒子を、実質的に均一な粒子の分散が達成されるように混合する、特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3 ポリオレフインの粒子および第二の重合体とアルキルカルボキシル置換したポリオレフインの組合せの粒子を、実質的に均一な粒子の分散が達成されるように混合する、特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 4 ポリオレフインはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンおよびこれらの物質の共重合体から成る群より選択する、特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 5 第二の重合体はポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリ(エチレン-コ-ビニルアルコール)およびポリエステルから成る群より選択する、特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 6 アルキルカルボキシル置換したポリオレフインは、ポリオレフイン骨格自体または側鎖の何れかに結合したカルボキシル部分を有するポリオレフイン類から成る群より選択する、特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 7 延伸は1方向においてある特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 8 延伸は垂直方向においてある特許請求の範囲第7項記載の方法。
- 9 延伸は溶融したブレンド物の押出しによって達成する特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 10 付加的な延伸を押出したブレンド物の吹込み成形によって達成する特許請求の範囲第9項記載の方法。
- 11 延伸は溶融したブレンド物の吹込み成形によって達成する特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 12 第二の重合体がポリアミドである特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 13 ポリアミドが材料の層中で約0.5ミクロメートルよりも厚く約50ミクロメートルよりも薄い厚さで存在する製品を得る特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 14 第二の重合体が製品の約5～40重量パーセントの量で、ポリオレフインが約60～95重量パ

平成 4. 5. 27 発行

ーセントの量で、且つアルキルカルボキシル置換したポリオレフィンが約0.5～3重量パーセントの量で存在する製品を得る特許請求の範囲第1項記載の方法。」と補正する。

3 第4欄7～11行「本発明…である。」を「本発明は、ポリオレフィンおよびポリオレフィンと非相溶性の第二の重合体の不均一ブレンド物の層状成形製品の製造方法、特に流体、液体および気体物質の透過に対するバリヤーの形態にあるかかる製品の製造方法に関するものである。」と補正する。

4 第5欄10～17行「本発明…られる。」を「本発明によれば、ポリオレフィン、ポリオレフィンと相溶しない第二の重合体およびアルキルカルボキシル置換したポリオレフィンの組合せから成り、ポリオレフィンは連続マトリックス相として製品中に存在し、第二の重合体は該連続相に不連続相として埋込まれた物質の多数の薄い、実質的に2次元的で、平行且つ重なった層の形態で存在しそしてアルキルカルボキシル置換したポリオレフィンは層間に存在して層を接合している層状成形製品の製造方法であつて、(1)ポリオレフィン、ポリオレフィンと相溶しない第二の重合体、およびアルキルカルボキシル置換したポリオレフィンをポリオレフィンまたは第二の重合体の中の一が軟化または溶融しないような温度において実質的に均一な粒子の分散が達成されるように混合し；(2)この混合物を実質的に付加的な混合を生ぜしめることなく最高の融点を有する重合体成分の融点よりも高い温度に加熱することによつて、第二の重合体の溶融した多数の粒子の結合を生ぜしめることなく溶融した不均一ブレンド物を確立し；且つ(3)溶融したブレンド物を(a)溶融物を延伸し且つ(b)延伸した溶融物を最低の融点を有する重合体成分の融点よりも低い温度まで冷却することによつて成形するという諸段階から成ることを特徴とする方法が提供される。」と補正する。